



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<b>(51) Classification internationale des brevets <sup>5</sup> :</b>  <b>C03C 13/06, 3/097</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Numéro de publication internationale:</b> <b>WO 93/22251</b>  <b>(43) Date de publication internationale:</b> 11 novembre 1993 (11.11.93)
<b>(21) Numéro de la demande internationale:</b> PCT/FR93/00393 <b>(22) Date de dépôt international:</b> 22 avril 1993 (22.04.93)  <b>(30) Données relatives à la priorité:</b> 92/04982      23 avril 1992 (23.04.92)      FR  <b>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US):</b> ISOVER SAINT-GOBAIN [FR/FR]; 18, avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR). <b>(72) Inventeurs; et</b> <b>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement) :</b> HOLSTEIN, Wolfgang [DE/DE]; Herderstr. 2, D-6313 Homberg (DE). LOHE, Peter [DE/DE]; Ritterstrasse 5, D-6704 Mutterstadt (DE). SCHWAB, Wolfgang [DE/DE]; Schönauro Strasse 25, D-6831 Plankstadt (DE). De MERINGO, Alain [FR/FR]; 9, rue Perdonnet, F-75010 Paris (FR). THELOHAN, Sylvie [FR/FR]; 10, rue André-Laurent, F-94120 Fontenay-sous-Bois (FR).		<b>(74) Mandataire:</b> BRETON, Jean-Claude; Saint-Gobain Recherche, 39, quai Lucien-Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).  <b>(81) Etats désignés:</b> AU, BR, CA, CZ, FI, HU, JP, KR, NO, NZ, PL, SK, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Publiée</b> <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> <i>Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i>
<b>(54) Title:</b> MINERAL FIBRES CAPABLE OF DISSOLVING IN A PHYSIOLOGICAL MEDIUM <b>(54) Titre:</b> FIBRES MINÉRALES SUSCEPTIBLES DE SE DISSOUDRE EN MILIEU PHYSIOLOGIQUE  <b>(57) Abstract</b>  <p>The present invention relates to compositions of mineral fibres capable of being dissolved in a physiological medium. The compositions of said fibres comprise the following constituents, in the weight proportions defined hereafter: SiO<sub>2</sub> 48 - 67 %; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0 - 8 %; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0 - 12 % (total iron expressed in this form); CaO 16 - 35 %; MgO 1 - 16 %; Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O 0 - 6,5 %; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0 - 5 %; considering that these compositions are also defined by the fact that the contents of said constituents respect the following relationships: Na<sub>2</sub>O + P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ≥ 2 %; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ≤ 12 %; CaO + MgO + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ≥ 23 %.</p> <b>(57) Abrégé</b>  <p>La présente invention concerne des compositions de fibres minérales susceptibles de se dissoudre au contact d'un milieu physiologique. Les compositions de ces fibres comprennent les constituants suivants, selon les proportions pondérales définies ci-après: SiO<sub>2</sub> 48 à 67 %, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0 à 8 %, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0 à 12 % (fer total exprimé sous cette forme), CaO 16 à 35 %, MgO 1 à 16 %, Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O 0 à 6,5 %, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0 à 5 %, en considérant que ces compositions sont également définies par le fait que les teneurs de ces constituants respectent les relations suivantes: Na<sub>2</sub>O + P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ≥ 2 %, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ≤ 12 %, CaO + MgO + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ≥ 23 %.</p>		

# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	FR	France	MR	Mauritanie
AU	Australie	GA	Gabon	MW	Malawi
BB	Barbade	GB	Royaume-Uni	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	GN	Guinée	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	PL	Pologne
BJ	Bénin	IE	Irlande	PT	Portugal
BR	Brésil	IT	Italie	RO	Roumanie
CA	Canada	JP	Japon	RU	Fédération de Russie
CF	République Centrafricaine	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KR	République de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KZ	Kazakhstan	SK	République slovaque
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SN	Sénégal
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	SU	Union soviétique
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	MC	Monaco	TG	Togo
DE	Allemagne	MG	Madagascar	UA	Ukraine
DK	Danemark	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
ES	Espagne	MN	Mongolie	VN	Viet Nam
FI	Finlande				

5

**FIBRES MINERALES SUSCEPTIBLES DE SE DISSOUDRE**

10

**EN MILIEU PHYSIOLOGIQUE**

15

La présente invention concerne le domaine des fibres minérales ; elle vise plus précisément des fibres minérales dont la composition est telle qu'elles se dégradent dès qu'elles sont en contact d'un milieu physiologique.

20

L'isolation thermique et acoustique des bâtiments est souvent réalisée à partir de produits constitués pour l'essentiel de laine minérale, telle que la laine de roche. La configuration particulière des lieux à isoler conduit souvent les personnes chargées de la pose de ces produits à les découper sur place. Cette opération provoque la rupture des fibres et, éventuellement, la dispersion de certaines d'entre elles dans l'atmosphère. Il s'ensuit que, parfois, une fibre peut être inhalée accidentellement.

25

30

Les utilisateurs sont sensibilisés à ce risque et il est souhaitable de leur proposer des produits fibreux de substitution qui, tout en présentant les propriétés d'isolation requises, sont facilement dissous par un tissu vivant. Cette aptitude à la dissolution dans un organisme humain est généralement appréciée en mesurant la vitesse de dissolution des fibres dans une solution qui simule un fluide extracellulaire.

35

La présente invention a pour objet des fibres minérales qui se dissolvent rapidement dans une telle solution, tout

- 2 -

en conservant une bonne tenue mécanique lorsqu'elles sont soumises à la chaleur.

Ce but est atteint grâce à des fibres dont la composition comprend les constituants ci-après, dont la teneur est exprimée en pourcentage pondéral, selon les limitations définies comme suit :

	. SiO <sub>2</sub>	48 à 67	%	
	. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 à 8	%	
	. Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 à 12	%	(fer total exprimé
10	. CaO	16 à 35	%	sous cette forme)
	. MgO	1 à 16	%	
	. Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	0 à 6,5	%	
	. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0 à 5	%	

en considérant que ces compositions sont également définies par le fait que les teneurs de ces constituants respectent les relations suivantes :

	. Na <sub>2</sub> O + P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	≥ 2	%
	. Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	≤ 12	%
	. CaO + MgO + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	≥ 23	%

D'après la présente invention, la présence d'oxydes alcalins, en particulier de Na<sub>2</sub>O, et/ou la présence de pentoxyde de phosphore dans la composition des fibres minérales définies précédemment, permet d'augmenter leur vitesse de dissolution dans une solution simulant un fluide extracellulaire.

Par ailleurs, une teneur trop élevée en oxydes alcalins, notamment en Na<sub>2</sub>O, est préjudiciable à une bonne tenue mécanique des fibres minérales selon l'invention lorsqu'elles sont soumises à la chaleur.

Pour ces raisons les fibres minérales contiennent au moins 2 % en poids de Na<sub>2</sub>O et/ou de pentoxyde de phosphore, la somme des oxydes alcalins n'excédant pas 6,5 % en poids. Dans des limites préférées, la somme des oxydes alcalins est comprise entre 1 et 6 %.

La silice est un constituant qui diminue la vitesse de dissolution des fibres. Lorsque sa teneur pondérale est élevée, il est nécessaire de contrebalancer cet effet négatif en augmentant les constituants qui favorisent la dissolution des fibres, comme par exemple Na<sub>2</sub>O, en diminuant

- 3 -

la teneur en alumine et ou en introduisant dans la composition du pentoxyde de phosphore. Cette augmentation a cependant une limite comme évoqué précédemment. Pour cette raison, la teneur en  $\text{SiO}_2$  ne doit pas excéder 67 %.

5 Les oxydes de fer, exprimés sous la seule forme  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ainsi que l'alumine jouent un rôle à l'égard de la vitesse de dissolution. Un excès de l'un et/ou de l'autre diminue la vitesse de dissolution des fibres. Une vitesse de dissolution importante peut être conservée lorsque la somme des  
10 teneurs de ces deux oxydes demeure inférieure à 12 %, sous réserve que la teneur en alumine n'excède pas 8 %.

Bien que  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et les oxydes de fer ne soient pas indispensables dans les fibres selon l'invention, leur présence dans leur composition améliore leur tenue mécanique, conjointement avec l'addition d'oxydes alcalino-  
15 terreux.

Ainsi les fibres minérales selon l'invention présentent une bonne tenue mécanique lorsqu'elles sont soumises à la chaleur grâce, en particulier, au fait que leur composition  
20 comprend de la chaux, de la magnésie et des oxydes de fer dans des proportions telles que la somme des teneurs de ces oxydes excède 23 % et, de préférence, 25 %.

Avantageusement les fibres selon l'invention comprennent les constituants ci-après selon les proportions  
25 pondérales suivantes :

	. $\text{SiO}_2$	50 à 66 %
	. $\text{Al}_2\text{O}_3$	0 à 7 %
	. $\text{Fe}_2\text{O}_3$	0 à 11 %
	. $\text{CaO}$	16 à 35 %
30	. $\text{MgO}$	3 à 16 %
	. $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	1 à 6 %
	. $\text{P}_2\text{O}_5$	0 à 5 %
	avec $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$	> 25 %

D'une manière générale les fibres selon l'invention les  
35 plus avantageuses, qui répondent à l'une quelconque des définitions précédentes, comprennent moins de 4 % de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Lorsque la teneur en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  des fibres selon l'invention est égale ou supérieure à 7 %, leur teneur en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  est de préférence égale ou inférieure à 1 %.

- 4 -

Lorsque la teneur en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  des fibres selon l'invention est égale ou supérieure à 7 %, leur teneur en  $\text{P}_2\text{O}_5$  est de préférence supérieure à 1 %.

Les avantages des fibres selon l'invention seront mieux appréciés dans la description détaillée suivante, illustrée de quelques exemples.

Les tableaux en annexe rassemblent différentes compositions de fibres minérales correspondant à la définition de l'invention ainsi qu'une composition donnée à titre d'éléments de comparaison.

Les fibres correspondant aux compositions figurant dans le tableau n° 1 ont été obtenues à partir d'un dispositif d'étirage par fluide, du type de ceux décrits dans les brevets US-A-3.532.479 et US-A-4.961.695.

La répartition des diamètres des fibres testées, correspondant aux exemples No. 1 à 8, est telle que 50 % d'entre elles présentent un diamètre inférieur respectivement à 2,2  $\mu\text{m}$  - 2,5  $\mu\text{m}$  - 3,1  $\mu\text{m}$  - 3,7  $\mu\text{m}$  - 3,5  $\mu\text{m}$  - 3,4  $\mu\text{m}$  - 3,7  $\mu\text{m}$ .

L'aptitude de ces fibres à être dissoutes dans un milieu physiologique a été mesurée dans les conditions expérimentales suivantes : deux cents milligrammes de fibres sont placées entre deux disques perforés, séparés par une bague circulaire. Ces deux disques, d'un diamètre de 4,3 centimètres, sont recouverts d'un filtre en polycarbonate. Cet ensemble constitue une cellule de mesure à travers laquelle circule une solution simulant un fluide extracellulaire dont le débit est réglé par une pompe péristaltique. Ce débit est de 40 millilitres par jour, la durée du test étant de 42 jours. La cellule et le flacon contenant la solution d'attaque sont maintenus à 37° C. Après avoir traversé la cellule, la solution d'attaque est recueillie dans des bouteilles pour être analysée ultérieurement.

Par analyse, on mesure la quantité de silice passée en solution ; le poids de silice dissoute rapporté au poids de silice initialement présente dans la fibre donne un résultat en pourcent, qui est un bon indicateur de la capacité de la fibre testée à se dégrader en milieu physiologique.

La solution d'attaque choisie a la composition où la

- 5 -

teneur de chaque constituant est exprimée en g/l :

	. $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,212
	. $\text{NaCl}$	6,415
	. $\text{Na}_2\text{HPO}_4$	0,148
5	. $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,179
	. $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,318
	. $\text{NaHCO}_3$	2,703
	. $(\text{Na}_2 \text{ tartrate}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,180
	. $(\text{Na}_3 \text{ citrate}) \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$	0,186
10	. $\text{Na lactate}$	0,175
	. $\text{Na pyruvate}$	0,172
	. $\text{Glycine}$	0,118

Par ailleurs, la tenue mécanique des fibres testées lorsqu'elles sont soumises à la chaleur a été mesurée dans les conditions suivantes : un échantillon cubique de fibres, qui présente une densité d'environ  $100 \text{ kg/m}^3$ , est placé dans un four tubulaire dont la montée en température, programmée est de 5 degrés centigrades par minute. L'affaissement de l'échantillon est mesurée par visée optique. La température à laquelle le bloc présente un affaissement de 10 % a été retenue comme élément d'appréciation de la tenue mécanique des fibres testées. Les différents résultats concernant la dissolution des fibres testées et leur tenue mécanique sont exposés respectivement dans les tableaux n° 2 et 3.

La composition servant d'élément de comparaison correspond à l'exemple No. 1. Il s'agit d'une composition de basalte classique, dans laquelle les teneurs en oxydes de fer et en alumine sont élevées.

La composition correspondant à l'exemple No. 2 illustre les fibres selon l'invention pour lesquelles la forte teneur en silice est compensée par l'addition de  $\text{Na}_2\text{O}$ . Si la vitesse de dissolution des fibres correspondantes est importante, leur tenue mécanique demeure inférieure à celle du basalte.

Par rapport à la précédente, les fibres dont la composition correspond à l'exemple No. 3 présentent une tenue mécanique légèrement améliorée, mais une vitesse de dissolution un peu plus faible due vraisemblablement à la teneur en oxydes de fer. Cette diminution de la vitesse de

- 6 -

dissolution est très largement compensée par l'introduction de  $P_2O_5$  comme le montre l'exemple No. 4. Cette vitesse de dissolution peut être encore fortement augmentée, en maintenant, voire même en améliorant sa tenue en température  
5 comme le montre l'exemple No. 5.

Parmi les fibres répondant à la définition générale de l'invention exposée précédemment, celles qui présentent un bon compromis entre les vitesses de dissolution et les tenues mécaniques les plus élevées sont celles dont la  
10 teneur en  $SiO_2$  est comprise entre 52 et 62 %, la teneur en magnésie étant au moins égale à 3 % et la teneur en oxydes alcalins comprise entre 1 et 5 %.

Les fibres selon l'invention dont la teneur en  $CaO$ ,  $MgO$  et  $Fe_2O_3$  est telle que la somme de ces constituants est  
15 égale ou supérieure à 32 %, présentent une température correspondant à un affaissement de 10 % au moins égale à celle du basalte.

Les compositions de ces fibres sont illustrées par les exemples No. 5 à 6.

20 Le tableau N° 4 rassemble d'autres compositions correspondant à l'invention. L'aptitude de ces verres à être dissous dans un milieu physiologique a été mesurée par l'intermédiaire d'un test réalisé sur du verre broyé mécaniquement dans les conditions suivantes :

25 \* les grains de verre obtenus par broyage sont tamisés et la fraction granulométrique comprise entre 355 et 400 micromètres est retenue pour le test. Les grains ainsi sélectionnés sont lavés à l'alcool et séchés dans une étuve. Un gramme de cette poudre de verre est placé dans la cellule identique à  
30 celle décrite précédemment,

\* la solution utilisée est légèrement différente de la précédente quant aux teneurs en  $NaCl$  et en  $CaCl_2$ , qui sont respectivement de 6,6 et 0,022 g/l. Elle comprend de surcroît 1,08 g/l de formaldéhyde,

35 \* le débit de cette solution est de 300 millilitres par jour et la durée du test est de deux semaines avec des mesures intermédiaires de un jour et une semaine.

Dans le tableau N° 4 l'exemple N° 1 qui sert de référence est identique à celui figurant dans le tableau N° 1.



- 7 -

Au bout d'un jour, l'attaque sur les verres N° 9 à 11 est beaucoup plus élevée que sur le verre de référence, mais l'influence de la composition ne se dégage pas à un stade aussi précoce de l'attaque.

5 Il n'en est plus de même au bout d'une semaine. L'augmentation de la teneur en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  est vraisemblablement à l'origine de la diminution de la quantité de silice dissoute, mais de façon surprenante cette diminution est  
10 relativement faible. Avec une teneur de 10 % de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  le verre exemple N° 11 est encore environ dix fois plus soluble que le verre de référence.

Les verres N° 12 et 13 montrent que l'introduction de  $\text{P}_2\text{O}_5$  et la suppression quasi-totale de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  permettent  
15 d'atteindre des vitesses de dissolution élevées malgré la teneur élevée en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et l'absence d'oxydes alcalins.

Les verres N° 15 à 18 illustrent des variantes intermédiaires relativement aux teneurs en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , mais avec des oxydes alcalins.

Le verre N° 14 illustre les compositions sans oxyde de  
20 fer et qui présente une vitesse de dissolution élevée malgré une teneur importante en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Parmi les fibres de l'invention répondant à la définition générale de l'invention, une catégorie de compositions préférées, correspond à celles définies par une teneur en  
25 pentoxyde de phosphore compris entre 1 et 4 %.

Les verres selon l'invention peuvent être transformés en fibres à partir de dispositifs de centrifugation externe connus, comme ceux décrits par exemple dans les brevets  
US-A-2.663.051, EP-A-0.167.508 ou FR-A-2.609.708.

30 Les fibres ainsi obtenues permettent d'obtenir des produits fibreux d'excellente qualité aptes à de nombreuses applications. Ainsi par exemple, les fibres selon l'invention sont avantageusement utilisées sous la forme de panneaux géométriquement bien définis, rigidifiés par un liant  
35 polymérisé, ou sous la forme de produits tubulaires destinés à isoler les canalisations. Les fibres selon l'invention peuvent être utilisées également sous forme de matelas cousus sur du carton ou du grillage métallique, sous forme de bourrelet, ou même en vrac par remplissage.

**TABLEAU N°1**  
(compositions en pourcentages pondéraux)

Constituants	ex n°1	ex n°2	ex n°3	ex n°4	ex n°5	ex n°6	ex n°7	ex n°8
SiO <sub>2</sub>	46,5	64,5	61,4	58,1	60,7	61,3	51,2	55,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,5	0,43	6,1	7	1	1	4,5	3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,4	0,77	0,2	0,2	0,3	0,3	3,5	3
CaO	10,6	19,4	18,6	18,4	28,1	20,85	26	29,6
MgO	9,4	8,5	8,8	9	6,4	14,6	11	6,5
Na <sub>2</sub> O	3,1	6	4,5	4,5	1,2	0,05	0,3	1,1
K <sub>2</sub> O	1,4	0,1	0,2	0,1	0,55	0,06	0,4	0,6
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,43	0,15	0,1	2,6	2,6	2,6	2,8	0,1
TiO <sub>2</sub>	2,65	0,1	0,05	0,1	0,12	0,13	0,2	0,5

**TABLEAU N°2**  
(Quantité de SiO<sub>2</sub> dissoute en pourcents)

Temps d'attaque	ex n°1	ex n°2	ex n°3	ex n°4	ex n°5	ex n°6	ex n°7	ex n°8
42 jours	3,5	27	21,9	33,8	43,2	36,5	24,3	14,2

**TABLEAU N° 3**

(Température correspondant à un affaissement de 10%)

	ex n°1	ex n°2	ex n°3	ex n°4	ex n°5	ex n°6	ex n°7	ex n°8
Température en ° C	720	680	690	690	730	750	-	-

**TABLEAU N° 4**

(compositions en pourcentages pondéraux)

Constituants	ex n°1	ex n°9	ex n°10	ex n°11	ex n°12	ex n°13	ex n°14	ex n°15	ex n°16	ex n°17	ex n°18
SiO <sub>2</sub>	46,5	61,4	59,4	57,3	53,8	50,2	61,0	61,3	59,9	60,2	60,6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,5	6,1	8,0	10,0	8,0	11,8	0,1	5,0	8,1	1,9	1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,4	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	6,5	3,9	3,9	6,4	6,4
CaO	10,6	18,6	18,6	18,3	24,9	25,0	21	18,0	16,8	20,2	20,4
MgO	9,4	8,8	9,1	9,3	10,0	9,8	4,0	3,8	3,2	3,9	4
Na <sub>2</sub> O	3,1	4,5	4,3	4,5	0,02	0,02	4,9	4,8	4,9	2,4	2,8
K <sub>2</sub> O	1,4	0,2	0,15	0,2	0,05	0,05	0,1	0,1	0,1	1,6	1,9
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,43	0,1	0,1	0,1	3,0	3,0	2,4	3,0	3,0	2,9	2,8
TiO <sub>2</sub>	2,65	0,05	0,1	0,12	0,14	0,14	0,1	0,1	0,1	0,4	0,1

**TABLEAU N° 5**  
(Quantité de SiO<sub>2</sub> dissoute en pourcents)

Temps d'attaque	ex n°1	ex n°9	ex n°10	ex n°11	ex n°12	ex n°13	ex n°14	ex n°15	ex n°16	ex n°17	ex n°18
1 jour	0,015	0,068	0,098	0,075	0,246	0,121	0,218	0,083	-	-	-
1 semaine	0,065	0,84	0,72	0,62	1,63	0,96	2,55	1,04	0,77	0,99	1,52
2 semaines	<0,1						5,43	2,01	-	-	-

REVENDICATIONS

1. Fibre minérale susceptible de se dissoudre dans un milieu physiologique, **caractérisée en ce qu'elle comprend :**

5	. SiO <sub>2</sub>	48 à 67	%
	. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 à 8	%
	. Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 à 12	%
	(fer total)		
	. CaO	16 à 35	%
10	. MgO	1 à 16	%
	. Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	0 à 6,5	%
	. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0 à 5	%

en considérant que ces compositions sont également définies par le fait que les teneurs de ces constituants respectent les relations suivantes :

15	. Na <sub>2</sub> O + P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	≥ 2	%
	. Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	≤ 12	%
	. CaO + MgO + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	≥ 23	%

2. Fibre minérale selon la revendication 1, **caractérisée en ce qu'elle comprend les constituants ci-après selon les proportions pondérales suivantes :**

20	. SiO <sub>2</sub>	50 à 66	%
	. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 à 7	%
	. Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 à 11	%
	(fer total)		
25	. CaO	16 à 35	%
	. MgO	3 à 16	%
	. Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	1 à 6	%
	. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0 à 5	%
	avec CaO + MgO + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	> 25	%

3. Fibre minérale selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que leur teneur en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est inférieure à 4 %.**

4. Fibre minérale selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que sa teneur en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est égale ou inférieure à 1% lorsque sa teneur en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est égale ou supérieure à 7%.**

5. Fibre minérale selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle comprend de la chaux, de la magnésie et des oxydes de fer dans des teneurs**

- 12 -

telles que la somme des teneurs de ces constituants est supérieure à 32 %.

6. Fibre minérale selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** sa teneur en pentoxyde de phosphore est comprise entre 1 et 4 %.

7. Produit destiné à l'isolation thermique et/ou acoustique constitué de fibres minérales, **caractérisé en ce que** lesdites fibres présentent une composition chimique telle que définie par l'une quelconque des revendications précédentes.

15

20

25

30

35

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International application No.  
 PCT/FR 93/00393

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

 Int. Cl.<sup>5</sup> C03C13/06; C03C3/097

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

 Int. Cl.<sup>5</sup> C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO, A, 9 209 536 (PAROC OY AB) 11 June 1992	1-3,5-7
P,A	see page 4, line 15 - line 36; claims	4
	---	
X	WO, A, 9 002 713 (ROCKWOOL INTERNATIONAL) 22 March 1990	1-2,5
A	see claims	3-4,6-7
	---	
X	GB, A, 2 220 654 (GLASS INC) 17 January 1990	1-2,5
A	see claim 1	3-4,6-7
	---	
X	FR, A, 2 662 687 (ISOVER SAINT-GOBAIN) 6 December 1991	1
A	see claims	2-7
	---	

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
13 August 1993 (13.08.93)	7 September 1993 (07.09.93)
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR 93/00393

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim N .
A	CHEMICAL ABSTRACTS; Vol. 92, No. 24, 16 June 1980, Columbus, Ohio, US; abstract No. 202476v, page 259; column L; see abstract & FI,A, 56 820 (PARAISTEN KALKKI OY-PARGAS KALK AB) 31 December 1979	1-7
A	--- EP, A,0 459 897 (ISOVER SAINT-GOBAIN) 4 December 1991 see claims -----	1-7



**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

FR 9300393  
SA 73174

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.  
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on  
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

13/08/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9209536	11-06-92	AU-A- 8908791	25-06-92
WO-A-9002713	22-03-90	EP-A- 0454674	06-11-91
GB-A-2220654	17-01-90	None	
FR-A-2662687	06-12-91	None	
EP-A-0459897	04-12-91	FR-A- 2662688	06-12-91
		AU-A- 7731891	05-12-91
		CA-A- 2043699	02-12-91
		CN-A- 1059135	04-03-92
		JP-A- 4228455	18-08-92



III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS <sup>14</sup>(SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDICUES SUR LA  
DEUXIEME FEUILLE)

Catégorie <sup>o</sup>	Identification des documents cités, <sup>16</sup> avec indication, si nécessaire des passages pertinents <sup>17</sup>	No. des revendications visées <sup>18</sup>
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 92, no. 24, 16 Juin 1980, Columbus, Ohio, US; abstract no. 202476v, page 259 ;colonne L ; voir abrégé & FI,A,56 820 (PARAISTEN KALKKI OY-PARGAS KALK AB) 31 Décembre 1979	1-7
A	EP,A,0 459 897 (ISOVER SAINT-GOBAIN) 4 Décembre 1991 voir revendications	1-7

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE  
RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO.**

FR 9300393  
SA 73174

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche internationale visé ci-dessus.  
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

13/08/93

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO-A-9209536	11-06-92	AU-A- 8908791	25-06-92
WO-A-9002713	22-03-90	EP-A- 0454674	06-11-91
GB-A-2220654	17-01-90	Aucun	
FR-A-2662687	06-12-91	Aucun	
EP-A-0459897	04-12-91	FR-A- 2662688	06-12-91
		AU-A- 7731891	05-12-91
		CA-A- 2043699	02-12-91
		CN-A- 1059135	04-03-92
		JP-A- 4228455	18-08-92